

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-157643

(43)Date of publication of application : 17.06.1997

(51)Int.Cl.

C09K 11/06  
H05B 33/14

(21)Application number : 07-321348

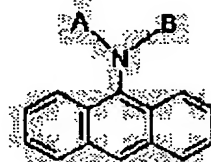
(71)Applicant : TOYO INK MFG CO LTD

(22)Date of filing : 11.12.1995

(72)Inventor : TAMANO MICHIKO  
OKUTSU SATOSHI  
ENOKIDA TOSHIO**(54) LUMINESCENT MATERIAL FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT USING THE SAME****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an organic luminescent material for electroluminescent elements, capable of emitting light in a high brightness and efficiency, hardly causing deterioration of luminescence and having high reliability and obtain an organic electroluminescent element using the luminescent material.

**SOLUTION:** This luminescent material for organic electroluminescent element is represented by the formula (A and B each represents an aromatic ring which may have a substituent group). This organic electroluminescent element is obtained by forming a luminescent layer or an organic compound thin film layer containing the luminescent layer between a pair of electrodes. In the electroluminescent element, the luminescent layer contains a compound represented by the formula.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted to registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-157643

(43) 公開日 平成9年(1997)6月17日

(51) Int. CL <sup>4</sup>	識別記号	片内整理番号	P I	技術表示箇所
C 0 9 K 11/06		9636-4H	C 0 9 K 11/06	Z
H 0 5 B 33/14			H 0 5 B 33/14	

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全11頁)

(21) 出願番号 特願平7-321348

(22) 出願日 平成7年(1995)12月11日

(71) 出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72) 発明者 玉野 美智子

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72) 発明者 奥津 聡

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72) 発明者 榎田 年男

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料およびそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子

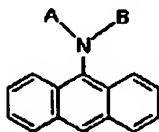
(57) 【要約】

【課題】 高輝度で高効率の発光が可能であり、発光劣化が少なく信頼性の高い有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料およびそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

【解決手段】 一般式〔1〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料。一対の電極間に発光層もしくは発光層を含む有機化合物薄膜層を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が下記一般式〔1〕で示される化合物を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

一般式〔1〕

〔化1〕



〔式中、AおよびBは、置換基を有して良い芳香族環を表す。〕

(2)

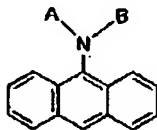
特開平9-157643

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式〔1〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料。

一般式〔1〕

〔化1〕



〔式中、AおよびBは、置換基を有して良い芳香族環を表す。〕

【請求項2】 一對の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜層を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 芳香族三級アミン誘導体もしくはフタロシアニン誘導体を含有する層を、発光層と陽極との間に形成してなる請求項2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】 更には、金属錯体化合物もしくは含窒素五員環誘導体を含有する層を、発光層と陰極との間に形成してなる請求項2または3記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は平面光源や表示に使用される有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子用発光材料および高輝度の発光素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 有機物質を使用したEL素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般にELは、発光層および該層をはさんだ一對の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入される。さらに、この電子が発光層において正孔と再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

【0003】 従来の有機EL素子は、無機EL素子に比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かった。また、特性劣化も著しく実用化には至っていなかった。近年、10V以下の低電圧で発光する高い蛍光量子効率を持った有機化合物を含有した薄膜を積層した有機EL素子が報告され、関心を集めている（アブライド・フィジクス・レターズ、51巻、913ページ、1987年参照）。この方法は、金属キレート錯体を発光層、アミン系化合物を正孔注入層に使用して、高輝度の緑色発光を得ており、6～7Vの直流電圧で輝度は数100cd

／m<sup>2</sup>、最大発光効率は1.5lm/Wを達成して、実用領域に近い性能を持っている。

【0004】 しかしながら、現在までの有機EL素子は、構成の改善により発光強度は改良されているが、未だ充分な発光輝度は有していない。また、繰り返し使用時の安定性に劣るという大きな問題を持っている。これは、例えば、トリス（8-ヒドロキシキノリナート）アルミニウム錯体等の金属キレート錯体が、電界発光時に化学的に不安定であり、陰極との密着性も悪く、短時間の発光で大きく劣化していた。以上の理由により、大きな発光輝度を持ち、繰り返し使用時の安定性の優れた有機EL素子の開発のために、優れた発光能力を有し、耐久性のある発光材料の開発が望まれている。

【0005】

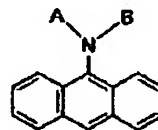
【発明が解決しようとする課題】 本発明は、発光輝度が高く、繰り返し使用時の安定性の優れた有機EL素子の提供にある。本発明者らが鋭意検討した結果、一般式〔1〕で示される有機EL素子用発光材料を発光層に使用した有機EL素子の発光輝度が高く、繰り返し使用時の安定性も優れていることを見だし本発明を成すに至った。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、下記一般式〔1〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料に関する。

一般式〔1〕

〔化2〕



〔式中、AおよびBは、置換基を有して良い芳香族環を表す。〕

【0007】 さらに本発明は、一對の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜層を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【0008】 さらに本発明は、芳香族三級アミン誘導体もしくはフタロシアニン誘導体を含有する層を、発光層と陽極との間に形成してなる上記有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【0009】 さらに本発明は、金属錯体化合物もしくは含窒素五員環誘導体を含有する層を、発光層と陰極との間に形成してなる上記有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【発明の実施の形態】

【0010】 本発明における一般式〔1〕で示される層

(3)

特開平9-157643

3

置換を有して良い芳香族環AもしくはBとしては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、アズレニル環、ヘプタレニル環、アセナフチレニル環、ピレニル環等がある。

【0011】本発明における一般式〔1〕の芳香族環AもしくはBに置換してもよい置換基の代表例としては、以下に示す置換基がある。水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアミノ基を示し、隣接する置換基同士が互いに結合して芳香環を形成しても良い。

【0012】置換基の具体例としては、ハロゲン原子としては弗素、塩素、臭素、ヨウ素、置換もしくは未置換のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアシル基、2-フェニルイソプロピル基、トリクロロメチル基、ベンジル基、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチルベンジル基等がある。置換もしくは未置換のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、n-ブトキシ基、t-ブトキシ基、n-オクチルオキシ基、t-オクチルオキシ基、1,1,1-トリフルオロエトキシ基、フェノキシ基等がある。置換もしくは未置換のアリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、3,5-ジクロロフェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピレニル基等がある。置換もしくは未置換のアミノ基としては、アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、フェニルメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ジベンジルアミノ

4

基等がある。また、隣接する置換基同士が互いに結合して、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピレニル基等を形成しても良い。一般式〔1〕の中で、芳香族環を有している置換基を持つ、もしくは置換基同士で芳香族環を形成している化合物は、ガラス転移点や融点が高くなり、有機EL素子の発光材料として使用した場合、高い発光輝度を示し、長時間発光させる際にもジュール熱による素子の劣化に対して有利である。本発明の化合物は、これらの置換基に限定されるものではない。

【0013】本発明の一般式〔1〕で示される化合物の合成方法の一例を以下に示す。

【0014】9-ハロゲンアントラセン、置換基を有しても良いジフェニルアミン誘導体、炭酸カリウムおよび触媒を溶媒中で反応させて、一般式〔1〕の化合物を合成する。また、アントラセン誘導体に代えてアントラキノン誘導体からも合成することができる。塩基としては、炭酸カリウムに代えて、炭酸ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムまたはアンモニア水等を使用することができる。触媒としては、銅粉、塩化第一銅、スズ、塩化第一スズ、ビリジン、三塩化アルミニウムまたは四塩化チタンがある。溶媒は、ニトロベンゼン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ベンゼン、トルエンまたはキシレン等の高沸点溶媒であればいずれでも良い。以上の合成法は、限定されるものではない。

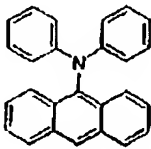
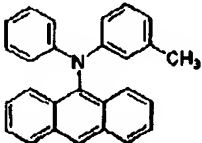
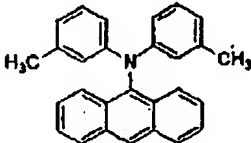
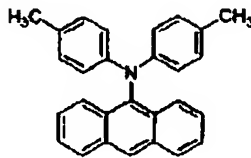
【0015】以下に、本発明の化合物の代表例を、表1に具体的に示すが、本発明は、この代表例に限定されるものではない。

【0016】

【表1】

(4)

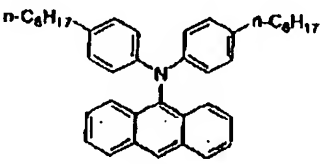
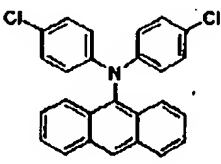
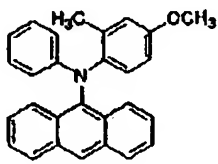
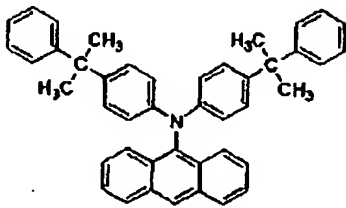
特開平9-157643

化合物	化学構造
(1)	
(2)	
(3)	
(4)	

[0017]

(5)

特開平9-157643

化合物	化学構造
(5)	
(6)	
(7)	
(8)	

[0018]

(6)

特開平9-157643

9

10

化合物	化学構造
(9)	
(10)	
(11)	
(12)	

化合物	化学構造
(13)	
(14)	
(15)	
(16)	

【0019】

【0020】本発明の一般式【1】で示される化合物は、固体状態で強い蛍光を持つため発光の濃度消光が少なく、電界印加時においても安定な化合物であるので、電界発光型素子の発光材料として優れている。また、正孔注入性や正孔輸送性も良好なので、正孔輸送性発光材料として有効に使用できる。また、他の正孔輸送性材料、電子輸送性材料もしくはドーピング材料を使用してもさしつかえない。

【0021】有機EL素子は、陽極と陰極間に一層もしくは多層の有機薄膜を形成した素子である。一層型の場合、陽極と陰極との間に発光層を設けている。発光層は、発光材料を含有し、それに加えて陽極から注入した正孔、もしくは陰極から注入した電子を発光材料まで輸送させるために正孔注入材料もしくは電子注入材料を含有しても良い。多層型は、(陽極/正孔注入層/発光層/陰極)、(陽極/発光層/電子注入層/陰極)、(陽

(ノ)

特開平9-157643

11

極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極)の多層構成で構成した有機EL素子がある。一般式〔1〕の化合物は、高い発光特性を持ち、正孔注入性、正孔輸送特性をもっているため、正孔注入型発光材料として発光層に使用できる。

〔0022〕発光層には、必要があれば、本発明の一般式〔1〕の化合物に加えて、さらなる発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を使用することもできる。有機EL素子は、多層構造にすることにより、クエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができる。必要があれば、発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を組み合わせて使用することも出来る。また、ドーピング材料により発光輝度や発光効率の向上、および青色から赤色までの発光を得ることができる。また、正孔注入層、発光層、電子注入層は、それぞれ二層以上の層構成により形成されても良い。

〔0023〕有機EL素子の陽極に使用される導電性材料としては、4 eVより大きな仕事関数を持つものが適しており、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、銀、金、白金、パラジウム等およびそれらの合金、ITO基板、NESA基板に使用される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。陰極に使用される導電性材料としては、4 eVより小さな仕事関数を持つものが適しており、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン等およびそれらの合金が用いられる。合金としては、マグネシウム-銀、マグネシウム-インジウム、リチウム-アルミニウム、等があるがこれらに限定されるものではない。陽極および陰極は、必要があれば二層以上で形成されていても良い。

〔0024〕有機EL素子では、効率良く発光させるために、少なくとも一方は素子の発光波長領域において充分透明にすることが望ましい。また、基板も透明であることが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性が確保するように設定する。発光面の電極は、光透過率を10%以上にすることが望ましい。基板は、機械的、熱的強度を有し、透明なものであれば限定されるものではないが、例示すると、ガラス基板、ポリエチレン板、ポリエーテルサルホン板、ポリプロピレン板等の透明樹脂があげられる。

〔0025〕本発明に係る有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング等の乾式成膜法やスピンコーティング、ディッピング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。膜厚は特に限定されるものではないが、各層は適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎ

12

るとピンホール等が発生して、電界を印加しても充分な発光輝度が得られない。通常の膜厚は5 nmから10 μmの範囲が適しているが、10 nmから0.2 μmの範囲がさらに好ましい。

〔0026〕湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、エタノール、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適切な溶媒に溶解または分散させて薄膜を形成するが、その溶媒はいずれであっても良い。また、いずれの有機薄膜層においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用しても良い。使用の可能な樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂を挙げることができる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等を挙げることができる。

〔0027〕本有機EL素子は、発光層、正孔注入層、電子注入層において、必要があれば公知の発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料、電子注入材料を使用することができる。

〔0028〕一般式〔1〕の化合物を発光層に使用できる発光材料またはドーピング材料としては、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、アミノキノリン金属錯体、ベンゾキノリン金属錯体、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレンおよび蛍光色素等があるが、これらに限定されるものではない。

〔0029〕正孔注入材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、陽極からの正孔注入効率、発光層または発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層または電子注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が挙げられる。具体的には、フタロシアン誘導体、ナフタロシアン誘導体、ボルフィリン誘導体、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリールアルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリ

(8)

特開平9-157643

13

フェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料等があるが、これらに限定されるものではない。

【0030】本発明の有機EL素子において、さらに効果的な正孔注入材料は、芳香族三級アミン誘導体もしくはフタロシアニン誘導体である。具体的には、芳香族三級アミン誘導体としては、トリフェニルアミン、トリトリルアミン、トリルジフェニルアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N, N'-N'-(4-メチルフェニル)-1, 1'-フェニル-4, 4'-ジアミン、N, N, N'-N'-(4-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジナフチル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N'-(メチルフェニル)-N, N'-(4-n-ブチルフェニル)-フェナントレン-9, 10-ジアミン、N, N-ビス(4-ジ-4-トリルアミノフェニル)-4-フェニル-シクロヘキサン等、もしくはこれらの芳香族三級アミン骨格を有したオリゴマーもしくはポリマー等があるが、これらに限定されるものではない。フタロシアニン(Pc)誘導体としては、H<sub>2</sub>Pc、CuPc、CoPc、NiPc、ZnPc、PdPc、FePc、MnPc、ClAlPc、ClGaPc、ClInPc、ClSnPc、Cl、SiPc、(HO)AlPc、(HO)GaPc、VOpc、TiOPc、MoOPc、GaPc-O-GaPc等のフタロシアニン誘導体およびナフタロシアニン誘導体等があるが、これらに限定されるものではない。

【0031】電子注入材料としては、電子を輸送する能力を持ち、陰極からの正孔注入効果、発光層または発光材料に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が挙げられる。例えば、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキソド、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。また、正孔注入材料に電子受容物質を、電子注入材料に電子供与性物質を添加することにより増感させることもできる。

【0032】本発明の有機EL素子において、さらに効果的な電子注入材料は、金属錯体化合物もしくは含窒素五員環誘導体である。具体的には、金属錯体化合物としては、8-ヒドロキシキノリナートリチウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)亜鉛、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)銅、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)

14

ト)マンガン、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)ガリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)ベリリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリナート)クロロガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(o-クレゾラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(1-ナフトラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(2-ナフトラート)ガリウム等があるが、これらに限定されるものではない。また、含窒素五員環誘導体としては、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾールもしくはトリアゾール誘導体が好ましい。具体的には、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-オキサゾール、ジメチルPOPOP、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-チアゾール、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)]ベンゼン、1, 4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)-4-tert-ブチルベンゼン]、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1, 3, 4-チアジアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-チアジアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルチアジアゾリル)]ベンゼン、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1, 3, 4-トリアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-トリアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルトリアゾリル)]ベンゼン等があるが、これらに限定されるものではない。

【0033】本発明の有機EL素子において、一般式[1]の化合物の他に、発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料および電子注入材料の少なくとも1種が同一層に含有されてもよい。また、本発明により得られた有機EL素子の、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル等を封入して素子全体を保護することも可能である。

【0034】以上のように、本発明では有機EL素子に一般式[1]の化合物を用いたため、発光効率と発光強度を高くできた。また、この素子は熱や電流に対して非常に安定であり、さらには低い駆動電圧で実用的に使用可能な発光強度が得られるため、従来まで大きな問題であった劣化も大幅に低下させることができた。

【0035】本発明の有機EL素子は、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイや、平面発光体として、複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイや計器

15

類等の光源、表示板、標識灯等へ応用が考えられ、その工業的価値は非常に大きい。

【0036】本発明の材料は、有機EL素子、電子写真感光体、光電変換素子、太陽電池、イメージセンサー等の分野においても使用できる。

【0037】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明する。

化合物(8)の合成方法

ニトロベンゼン10部、9-プロモアントラセン15部、4,4'-ビス( $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン27部、および炭酸カリウム12部、銅粉末0.8部を、200℃にて30時間加熱撹拌した。その後、500部の水で希釈して、クロロホルムで抽出した。このクロロホルム層を濃縮し、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーにより精製を行い、*n*-ヘキサンで再沈殿をして黄色の蛍光を有する粉末18部を得た。分子量分析の結果、化合物(8)であることを確認した。この化合物の赤外吸収スペクトル(KBr錠剤法)を図1に示す。

【0038】実施例1

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(4)、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール、ポリカーボネート樹脂(帝人化成：バンライトK-1300)を2:3:5の比率でテトラヒドロフランに溶解させ、スピンコーティング法により膜厚100nmの発光層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。この素子は、直流電圧5Vで110(c d/m<sup>2</sup>)、発光効率1.0(lm/W)、発光色の色度は、 $x=0.330$ 、 $y=0.550$ の発光が得られた。

【0039】実施例2

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(5)を塩化メチレンに溶解させ、スピンコーティング法により膜厚50nmの正孔輸送型発光層を得た。次いで、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(1-ナフトラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚10nmの発光層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層および発光層は $10^{-4}$ Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vで220(c d/m<sup>2</sup>)、発光効率1.3(lm/W)、発光色の色度は、 $x=0.330$ 、 $y=0.542$ の発光が得られた。

【0040】実施例3

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(8)を真空蒸着して、膜厚50nmに正孔輸送型発光層を形成した。次いで、ビス(2-メチル-8-キノリナート)

(9)

特開平9-157643

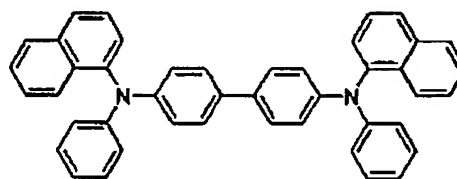
16

(1-ナフトラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚10nmの発光層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層および発光層は $10^{-4}$ Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vで約300c d/m<sup>2</sup>、発光効率1.5(lm/W)、発光色の色度は、 $x=0.340$ 、 $y=0.558$ の発光が得られた。

10 【0041】実施例4~19

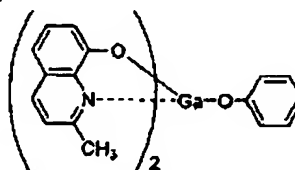
洗浄したITO電極付きガラス板上に、下記化学構造で示される化合物(17)を真空蒸着して、膜厚40nmの正孔注入層を得た。次いで、発光材料として表2の化合物を真空蒸着して膜厚30nmの発光層を得た。さらに、下記化学構造で示される化合物(18)を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの膜厚の電極を形成して有機EL素子を得た。各層は $10^{-4}$ Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性を表2に示す。ここでの発光輝度は、直流電圧5V印可時の輝度であり、本実施例の有機EL素子は、全て最高輝度10000c d/m<sup>2</sup>以上であった。発光色の色度は、 $x=0.33\sim0.34$ 、 $y=0.54\sim0.57$ の範囲の色度を持つ発光が得られた。また、一般式[1]の化合物としては、AもしくはBの芳香族環基に芳香族環の置換基を持つ化合物(化合物8~10)、もしくは隣接した置換基で芳香族環を形成している化合物(化合物11~16)が、ガラス転移点温度や融点温度が高く、発光駆動させた場合の劣化が少なく、寿命特性がさらに良好であった。

【化3】



化合物(17)

40 【化4】



化合物(18)

【0042】

【表2】

(10)

特開平9-157643

17			18
実施例	化合物	発光輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	発光効率 (lm/W)
4	(1)	440	1.8
5	(2)	500	1.7
6	(3)	480	1.8
7	(4)	510	1.7
8	(5)	500	1.7
9	(6)	520	1.8
10	(7)	600	1.6
11	(8)	2200	3.5
12	(9)	1800	2.6
13	(10)	1600	2.5
14	(11)	1200	2.4
15	(12)	1250	2.4
16	(13)	1000	2.0
17	(14)	1850	2.7
18	(15)	1200	2.3
19	(16)	1550	2.5

## 【0043】実施例20

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(17)を真空蒸着して、膜厚40nmの正孔注入層を得た。次いで、発光材料として化合物(8)を真空蒸着して膜厚30nmの発光層を得た。さらに、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾールを真空蒸着して、膜厚30nmの電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。この素子は、直流電圧5Vで2000cd/m<sup>2</sup>、発光効率3.3(lm/W)、発光色の色度は、 $x=0.330$ 、 $y=0.560$ の発光が得られた。

## 【0044】実施例21

ITO電極と化合物(17)との間に、無金属フタロシアニンの膜厚5nmの正孔注入層を真空蒸着法により設ける以外は、実施例20と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vで2800cd/m<sup>2</sup>、発光効率3.4(lm/W)、発光色の色度は、 $x=0.330$ 、 $y=0.556$ の発光が得られた。実施例20の有機EL素子に比べて、5V以下の低電圧発

光時の輝度が高い利点がある。

【0045】本実施例で示された有機EL素子は、三層型以上の素子構成において、最大発光輝度10000cd/m<sup>2</sup>以上の発光が得られ、全て高い発光効率を得ることができた。本実施例で示された有機EL素子について、3mA/cm<sup>2</sup>で連続発光させたところ、1000時間以上安定な発光を観測することができた。本発明の有機EL素子は発光効率、発光輝度の向上と長寿命化を達成するものであり、併せて使用される発光材料、ドーピング材料、正孔輸送材料、電子輸送材料、増感剤、樹脂、電極材料等および素子作製方法を限定するものではない。

## 【0046】

【発明の効果】本発明の有機EL素子材料を発光材料として使用した有機EL素子は、従来に比べて高い発光効率で高輝度の発光を示し、長寿命の有機EL素子を得ることができた。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】化合物8の赤外吸収スペクトル

(11)

特開平9-157643

【図1】

